

Family list

2 family member for:

JP10261487

Derived from 1 application.

**1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE
THEREOF**

Publication info: **JP3524711B2 B2** - 2004-05-10

JP10261487 A - 1998-09-29

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP10261487
Publication date: 1998-09-29
Inventor: HAMADA YUJI; MATSUSHITA YASUHIKO
Applicant: SANYO ELECTRIC CO
Classification:
- International: H05B33/04; H05B33/10; H05B33/14; H05B33/22;
H05B33/26; H05B33/04; H05B33/10; H05B33/14;
H05B33/22; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/10;
H05B33/22; H05B33/26
- european:
Application number: JP19970064429 19970318
Priority number(s): JP19970064429 19970318

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10261487

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the oxidization of electron injection electrode, and improve the wet resistance of organic EL element by forming at least an electron injection electrode side of an organic EL element with an oxidization preventing protecting film of silicon nitride or diamond-like carbon film by ECR plasma CVD method. **SOLUTION:** At the time of manufacturing an organic EL element, in which an organic layer is laminated between a hole injection electrode and an electron injection electrode, at least an electrode injection electrode side of the organic EL element is formed with an oxidization preventing protecting film for electron injection electrode without decomposing the organic material by electron cyclotron resonance plasma chemical vapor repositioning method (ECR plasma CVD method). The ECR plasma CVD method can form a film at a low temperature without heating a substrate so as to reduce the generation of damage of the base and while it can form the film at a high speed more than 100 nm/minute. Oxidization preventing film can be thereby manufactured without generating damage of the organic material.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平10-261487

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51) Int.C1.⁶

識別記号

F I

H05B 33/10

H05B 33/10

33/22

33/22

33/26

33/26

審査請求 未請求 請求項の数 7 ○L (全6頁)

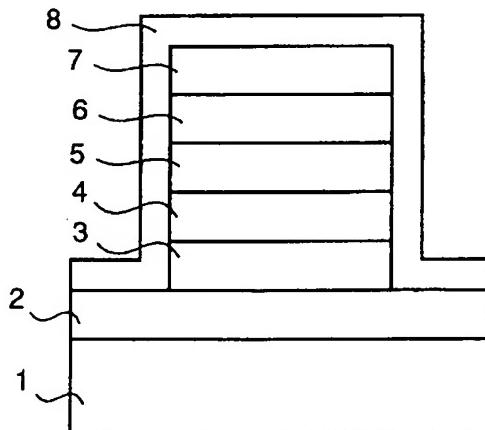
(21)出願番号	特願平9-64429	(71)出願人 000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成9年(1997)3月18日	(72)発明者 浜田 祐次 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者 松下 保彦 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人 弁理士 鳥居 洋

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 この発明は、有機材料を分解させずに、電子注入電極（陰極）の酸化を防止することができる酸化防止用保護膜を形成することを目的とする。

【解決手段】 この発明は、ホール注入電極2と電子注入電極6との間に、有機層3、4、5が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極6側の面にE C R プラズマC V D法で酸化防止用保護膜8を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の面にE C R プラズマC V D法で酸化防止用保護膜を形成することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項2】 前記電子注入電極上を電子注入電極とは異なる材質の金属層で被覆し、この金属層を前記酸化防止用保護膜で被覆することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】 前記酸化防止用保護膜が窒化シリコン膜からなることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】 前記酸化防止用保護膜がダイアモンド様炭素膜からなることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の面に窒化シリコン膜からなる酸化防止用保護膜が設けられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の面にダイアモンド様炭素膜からなる酸化防止用保護膜が設けられていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記電子注入電極と酸化防止用保護膜との間に電子注入電極とは異なる材質の金属層が設けられていることを特徴とする請求項5または6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、有機エレクトロルミネッセンス（E L）素子の製造方法およびそれにより製造された有機E L素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス（E L）素子は、新しい自己発光型素子として、期待されている。有機E L素子としは、一般に、陽極となるホール注入電極と陰極となる電子注入電極との間にホール輸送層と発光層とが形成された構造（S H - A 構造）、またはホール注入電極と電子注入電極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造（S H - B 構造）の2層構造、あるいはホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造（D H構造）3層構造のものがある。

【0003】 上記陽極となるホール注入電極としては、

金やI T O（インジウムースズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料を用い、上記陰極となる電子注入電極としては、M gのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。

【0004】 また、上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層には有機材料が用いられ、ホール輸送層はp型半導体の性質、電子輸送層はn型半導体の性質を有する材料が用いられる。上記発光層は、上記S H - A 構造では、n型半導体の性質、S H - B 構造ではp型半導体の性質、D H構造では中性に近い性質を有する材料が用いられる。

【0005】 いずれの構造にしても、有機E L素子はホール注入電極（陽極）から注入されたホールと電子注入電極（陰極）から注入された電子が、発光層とホール（または電子）輸送層の界面、および発光層内で再結合して発光するという原理である。従って、発光機構が衝突起型発光である無機E L素子と比べて、有機E L素子は低電圧で発光が可能といった特長を持っており、これから表示素子として非常に有望である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前述したように、上記有機E L素子は、優れた特性を持っているが、耐久性の面で課題がある。有機E L素子の場合、その発光メカニズムにより、電子注入電極（陰極）に仕事関数の小さい金属を用いている。しかし、これらの材料は仕事関数が低い故に、空気中の酸素あるいは水分と反応を起こしやすく、酸化されやすい。電子注入電極（陰極）が酸化されると、電子の注入が阻害され、発光輝度の低下が見られる、あるいはダークスポット（非発光部）が成長するなどの問題が生じていた。

【0007】 また、特開平6-52991号公報（I P C : H 05 B 33/26）に開示されているように、陰極を陰極とは異なる材質の金属で被覆した有機E L素子が提案されている。しかし、この種の構造の有機E L発光素子においても、やはり電子注入電極（陰極）の酸化が発生し、発光輝度の低下や、ダークスポットが発生するなどの問題があった。

【0008】 この発明は、上記した従来の問題点を解決するためになされたものにして、有機材料を分解させずに、電子注入電極（陰極）の酸化を防止することができる酸化防止用保護膜を形成することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の面にE C R (Electron Cyclotron Resonance) プラズマC V D (Chemical Vapor Deposition) 法で酸化防止用保護膜を形成することを特徴とする。

【0010】ECRプラズマCVD法は、低温（基板加熱無し）で膜形成ができるため、下地への損傷が少なく、しかも高速成膜（100nm／分以上）が可能である。このため、酸化防止用保護膜を有機EL素子の有機材料に損傷を与えずに作製することができる。この酸化防止用保護膜により外部からの水分、酸素の進入を防止することができ、電子注入電極の酸化が防止され、輝度の低下、ダークスポットの成長などを抑制することができる。

【0011】また、前記電子注入電極上を電子注入電極とは異なる材質の金属層で被覆し、この金属層を前記保護膜で被覆するように構成することができる。

【0012】金属層のみでの酸化防止膜が不十分であっても、その上に上記の酸化防止用保護膜が形成されているので、電子注入電極の酸化防止が確実に行える。また、金属層により電極の取り出しの自由度も向上する。

【0013】前記酸化防止用保護膜として窒化シリコン（Si_xN_y）膜を用いるとよい。

【0014】上記したSi_xN_y膜は構造が緻密なため、酸素や水分を透過しにくいという特徴を持っている。例えば、酸化シリコン（SiO₂）膜と密度を比較すると、SiO₂膜が2.2g/cm³であるのに対し、Si_xN_y膜は1.4倍の3.1g/cm³であり、緻密である。

【0015】このSi_xN_y膜で有機EL素子の電子注入電極側の面を保護することにより、外部からの水分、酸素の進入を防止することができ、輝度の低下、ダークスポットの成長などを抑制することができる。

【0016】前記保護膜として、ダイアモンド様炭素（DLC）膜を用いるとよい。

【0017】DLC膜は、ダイアモンド結合（sp³結合）とグラファイト結合（sp²結合）が混在した非晶質膜である。sp³ / sp²結合量比、密度、元素組成比により、6員環炭素を中心とした5員環、7員環なども含んだ3次元の網目構造であると推定できる。その性質は、高い硬度、化学的に不活性、可視光から赤外光に透明、高い電気抵抗といった性質がダイアモンドに類似している。このDLC膜は、構造が緻密なため、酸素や水分を透過しにくいという特徴を持っている。

【0018】ECRプラズマCVD法によりこのDLC膜を形成すると、低温（基板加熱無し）で膜形成ができるため、下地への損傷が少なく、しかも高速成膜が可能である。このDLC膜で有機EL素子の電子注入電極側の面を保護することにより、外部からの水分、酸素の侵入を防止することができ、輝度の低下、ダークスポットの成長などを抑制することができる。

【0019】この発明の有機EL発光素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の

面に窒化シリコン膜からなる保護膜が設けられている。

【0020】上記したように、Si_xN_y膜で有機EL素子の電子注入側の面を保護することにより、外部からの水分、酸素の進入を防止することができ、輝度の低下、ダークスポットの成長などを抑制することができる。

【0021】また、この発明の有機EL発光素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、有機層が積層された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、有機エレクトロルミネッセンス素子の少なくとも電子注入電極側の面にダイアモンド様炭素膜からなる保護膜が設けられている。

【0022】このDLC膜で有機EL素子の電子注入電極側の面を保護することにより、外部からの水分、酸素の侵入を防止することができ、輝度の低下、ダークスポットの成長などを抑制することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態につき図面を参照して説明する。図1は、この発明を適用した3層構造有機EL素子の断面図である。

【0024】この発明の有機EL素子は、厚さ1mm程度の透明ガラス基板1上に、インジウムースズ酸化物（ITO）からなる陽極となるホール注入電極2、ホール輸送層3（厚み500Å）、発光層4（厚み200Å）、電子輸送層5（厚み500Å）、AlLi合金からなる陰極となる電子注入電極6（厚み2000Å）、Alからなる金属保護膜（厚み20000Å）7とが順に形成されている。更に、この発明では、金属保護膜7上に、有機EL素子を覆うようにECRプラズマ法で形成された窒化シリコン（Si_xN_y）膜またはDLC膜からなる酸化防止用保護膜8が形成されている。

【0025】上記したホール輸送層3、発光層4、電子輸送層5は、それぞれ有機ELが用いられている。具体的には、例えば、ホール輸送層3は、下記の化学式1で示されるトリフェニルアミン誘導体（MTDATA）からなり、発光層4は、下記の化学式2で示されるN,N'-diphenyl-N,N'-di(α-naphthyl)benzidine(αNPD)をホスト材料とし、下記の化学式3で示すルブレンをドーパントしたものからなり、電子輸送層5は下記の化学式4で示す10-ベンゾ(h)-キノリールベリリウム錯体(BEBq_x)からなっている。

【0026】

【化1】

【0031】次に、上記した図1に示す構造の有機EL素子の製造方法の一例につき説明する。

【0032】まず、ガラス基板1上にインジウムースズ酸化物(ITO)が形成された基板を中性洗剤により洗浄した後、アセトン中で20分間、エタノール中で20分間超音波洗浄を行った。次いで、上記基板1を沸騰したエタノール中に約1分間入れ、取り出した後、すぐに送風乾燥を行った。

【0033】この後、上記ITOからなるホール注入電極(陽極)2上にMTDATAを真空蒸着して、ホール輸送層3を形成した。続いて、このホール輸送層3上に α NPDとルブレンを共蒸着して発光層4を形成し、その上にBeBq2を真空蒸着して電子輸送層5を形成した。さらに、AlLiからなる電子注入電極(陰極)6とAlからなる金属保護膜8を真空蒸着法で順に形成した。尚、これらの蒸着はいずれも真空中度 1×10^{-6} Torr、基板温度制御無しの条件下で行った。

【0034】酸化防止用保護膜8の形成に使用するECRプラズマCVD装置につき説明する。図2はECRプラズマCVD装置のECRイオン源を示す模式図である。

【0035】プラズマ室11は空洞共振器になっていて、その周囲に磁気コイル12を配置してある。このプラズマ室11は冷却パイプ21に冷却水を供給することで冷却され。図示しないマグネットロンで発生したマイクロ波(周波数2.45GHz)は、矩形導波管13で運ばれてきて、石英ガラス板14を通してプラズマ室11にはいる。プラズマ室11内にガス供給管6から窒素(N₂)、酸素(O₂)、アルゴン(Argon)などのガスが供給され、このガスがプラズマ流11aとなり、デポジション室15内に与えられる。デポジション室15内には、試料ホルダー16に保持されて試料17が配置され、ガス供給管19から供給されるシラン(SiH₄)ガスなどの原料ガスが分解され、試料17上に膜が堆積される。

【0036】尚、試料17とプラズマ室11の間には、シャッタ20が配置されている。

【0037】次に、この有機EL素子の金属保護膜7上に酸化防止用保護膜8としてSi_xN_y膜をECRプラズマCVD法を用いて形成する方法につき説明する。

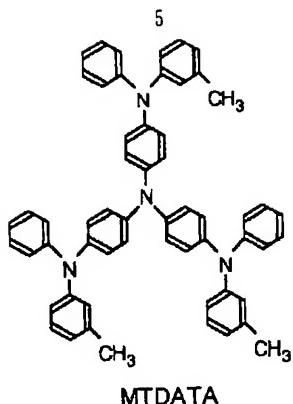
【0038】マグネットロンで発生したマイクロ波(周波数2.45GHz)が、矩形導波管13により、石英ガラス板14を通してプラズマ室11に入る。磁界中の電子は、いわゆるローレンツ力を受け、磁力線を軸にして旋回運動する(サイクロトロン運動)。

【0039】その時の電子の回転周波数(サイクロトロン周波数)f_cは、次の式1のように表せる。

【0040】

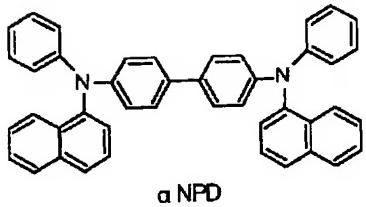
【数1】

$$f_c = qB / 2\pi m = 2.8B \times 10^4 \text{ [Hz]}$$



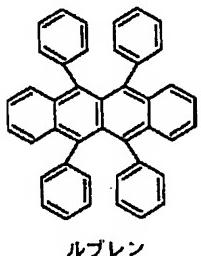
【0027】

【化2】



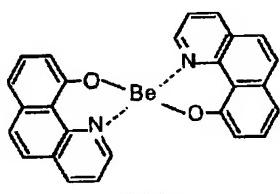
【0028】

【化3】



【0029】

【化4】



【0030】上記したように、この発明では、金属保護膜7上に形成する酸化防止用保護膜8として、Si_xN_y膜またはDCL膜をECRプラズマCVD法を用いて形成している。ECRプラズマCVD法は、電子サイクロトロン共鳴(ECR)により、比較的低い圧力領域(2×10^{-6} Pa以上)で高密度プラズマが得られる。このプラズマを利用して、原料ガスをイオン化し、試料表面に当てて、膜を堆積させることができる。このようにECRプラズマCVD法は、プラズマの反応とイオン衝撃の複合効果を利用するため加熱せずに、常温でSi_xN_y膜またはDCL膜の薄膜を金属保護膜7の上に形成でき、有機材料に何等障害を与えずに、有機EL素子の電子注入電極6側の面を被覆することができる。

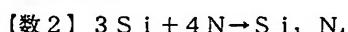
ここで、 m は電子の質量、 q は電子の電荷の絶対値、 B は磁束密度である。

【0041】この周波数 f_c がマイクロ波の周波数に一致したときに、電子サイクロトロン共鳴（E C R）条件が成立し、共鳴吸収現象を生じる。電子の運動エネルギー、電離効率は増加し、比較的低い圧力領域 (2×10^{-3} Pa 以上) で高密度プラズマが得られる。そのときの磁界強度は上記式より 875 ガウスであることがわかる。また、磁界は、試料方向に近づくほど緩やかに弱くなる発散磁界になっている。

【0042】E C R プラズマ中では、円運動する高エネルギー電子が多量に存在する。また、その電子は大きい磁気モーメントを持ち、発散磁界の強度の勾配と相互作用して、試料ホルダ方向に加速される。イオン源と試料ホルダ 16 は電気的に絶縁してあるため、試料ホルダ 16 方向に加速された電子は負の空間電位を発生させる。その結果、空間電位を中和させるように、プラズマ室 11 からイオンが引き出される。つまり、電子サイクロトロン共鳴によって、発生した高密度プラズマは、発散磁界に沿って効率よく試料ホルダ 16 方向へ輸送される。このときのイオンのエネルギーは 10 ~ 20 eV であり、試料 17 表面に適度の衝撃を与える。

【0043】有機 E L 素子への Si, N_x 膜の形成は、原料ガスに SiH₄ ガスと N₂ ガスを用いる。まず、N₂ ガスがガス供給管 18 からプラズマ室 11 に導入されて、N⁺ イオンになり、10 ~ 20 eV の加速を受けて、有機 E L 素子の表面にあたる。一方、デポジション室 15 中にガス供給管 19 から SiH₄ ガスを導入すると、デポジション室 15 内の活性な窒素プラズマに触れて、SiH₄ ガスは分解する。さらに有機 E L 素子の表面上で、次の式 2 で示す反応が N⁺ イオンの衝撃効果により促進され、Si, N_x 膜 8 が有機 E L 素子の金属保護膜 7 を含めこの表面に堆積する。

【0044】



【0045】このように、E C R プラズマ C V D 法は、プラズマの反応とイオン衝撃の複合効果を利用するため高温で加熱せずに、常温で薄膜を形成できる。

【0046】上記したように、Si, N_x 膜からなる酸化防止用保護膜 8 を金属保護膜 7 の上に堆積形成して被覆した有機 E L 素子を封止材とシールドガラスを用いて封止した後、ホール注入電極（陽極）2 をプラス、電子注入電極（陰極）6 をマイナスに順バイアスして、電圧を印加すると、電圧 10 V で輝度 12,000 cd/m² の高輝度な黄色発光を得ることができた。

【0047】さらに、この素子を耐温試験 (60°C, 90% で発光させずに放置) にかけて、500 時間後に再度、電圧を印加した。その結果、10 V で輝度 12,000 cd/m² の輝度を得ることができ、発光特性が落ちていないことを確認した。また、発光部のダークスポット（非発光部）の成長も全く見られなかった。

ット（非発光部）の成長も見られなかった。

【0048】また、酸化防止用保護膜 8 として、DLC 膜を上記と同様に E C R プラズマ C V D 法により金属保護膜 7 上に形成することができる。

【0049】上記したように、DLC 膜は、本質的には非晶質であり、sp³結合と sp²結合を含んでいる。

その構造の詳細はなお研究中であるが、sp³/sp²結合量比、密度、元素組成比によって、ある程度推定できる。即ち、6員環炭素を主に5員環、7員環なども含んだ 3 次元の網目構造をしている。その性質は、高い硬度、科学的不活性、可視光から赤外光に透明、高い電気抵抗といった性質がダイヤモンドに類似している。この DLC は構造が緻密なため、酸素や水分を透過しにくいという特徴を持っており、有機 E L 素子の酸化防止用保護膜として有用である。

【0050】ところで、DLC 膜の成膜は、R F スパッタリング法、マグネットロンスパッタ法、あるいは電子ビーム蒸着法など種々の方法があるが、E C R プラズマ C V D 法を用いると、膜形成中に有機 E L 素子に対する損傷も少なくすることができる。前述したように、E C R プラズマ C V D 法は、低温（基板加熱無し）で膜形成ができるため、下地への損傷が少なく、しかも高速成膜が可能である。有機 E L 素子の場合、有機材料を用いていたり、耐熱性が弱い。従って、この E C R プラズマ C V D 法を用いれば、低温で DLC 膜の形成が可能であり、有機材料に何等悪影響を与えずに酸化防止膜が形成できる。また、E C R プラズマ C V D 法は、高真空中において成膜が可能であることより、不純物の混入が少ない。

【0051】E C R プラズマ C V D 法により、この有機 E L 素子の金属保護膜 7 の上に DLC 膜からなる酸化防止用保護膜 8 を形成した有機 E L 素子を用意し、その有機 E L 素子を封止剤とシールドガラスを用いて封止した後、ホール注入電極（陽極）2 をプラス、電子注入電極（陰極）6 をマイナスに順バイアスして、電圧を印加すると、電圧 10 V で輝度 12,000 cd/m² の高輝度な黄色発光を得ることができた。

【0052】更に、この素子を耐温試験 (60°C, 90% で発光させずに放置) にかけて、500 時間後に再

40 度、電圧を印加した。その結果、10 V で輝度 12,000 cd/m² の輝度を得ることができ、発光特性が落ちていないことを確認した。また、発光部のダークスポット（非発光部）の成長も全く見られなかった。

【0053】また、比較例として、上記各実施の形態で用いた有機 E L 素子において、Si, N_x 膜または DLC 膜を付けない素子を作成した。この素子は、Si, N_x 膜または DLC 膜を付けない以外の素子構成は上記の実施の形態と同じである。この素子に同様に、10 V を順バイアスに印加すると、輝度 12,000 cd/m² の黄色の発光を得ることができ、初期特性においては、

上記実施の形態の素子と同等であることを確認した。さらに、実施の形態と同様の耐湿試験を行ったところ、500時間経過後、10V印加しても輝度は $5300\text{cd}/\text{m}^2$ しか得ることができず、初期輝度の半分以下になったことがわかった。また、ダークスポットは発光部の30%以上を占め、劣化が著しく進行したことがわかつた。これは、Si, N, 膜またはDLC膜を付けなかつたために、外部から水分、酸素が進入して陰極の酸化が進行したものと考える。

【0054】上記した実施の形態では、酸化防止用保護膜8と電子注入用電極（陰極）6との間に、金属保護膜7を設けているが、金属保護膜7を省略しても酸化防止用保護膜7の保護膜としての機能が十分であるので、耐用性は確保できる。

【0055】上記した実施の形態においては、酸化防止用保護膜8として、Si, N, 膜またはDLC膜を用いたが、形成時に有機材料に障害を与えない低温形成でき、外部から水分、酸素の進入を防ぐことができる膜であれば、他の組成の膜を用いることができる。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、有機ELその有機材料に何等悪影響を与えずに、Si, N, 膜またはDLC膜をからなる酸化防止用保護膜を設けることができるので、電子注入電極（陰極）の酸化を防止することができ、有機EL素子の耐湿性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明を適用した3層構造有機EL素子の断面図である。

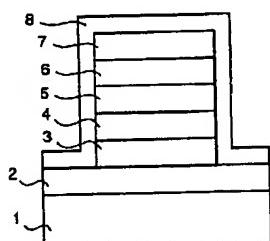
【図2】ECRプラズマCVD装置のECRイオン源を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO（ホール注入電極）
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 AlLi（電子注入電極）
- 7 Al膜（金属保護膜）
- 8 酸化防止用保護膜（Si, N, 膜またはDLC膜）

20 20 8 酸化防止用保護膜（Si, N, 膜またはDLC膜）

【図1】



【図2】

